

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059376

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

(21)Application number : 07-233190

(71)Applicant : NITTO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1995

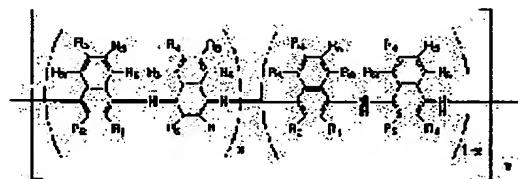
(72)Inventor : SAITO TAKASHI
UZAWA MASASHI
SHIMIZU SHIGERU
TAKAYANAGI YASUYUKI

(54) SOLUBLE AND AMINONAPHTHALENE -BASED CONDUCTIVE POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aminonaphthalene-based polymer exhibiting high conductivity, expressing excellent solubility in water showing any pH or also in an organic solvent, and excellent in coatability by polymerizing a specific acidic group-substituted aminonaphthalene using an oxidizing agent in a solution containing a basic compound.

SOLUTION: The soluble and conductive aminonaphthalene polymer has acidic group-substituted aminonaphthalene units preferably represented by the formula [R1-R6 are each selected from the group of H, a 1-4C linear or branched alkyl or alkoxy, an acidic group (sulfonyl or carbonyl group), a hydroxyl group, a nitro group, and a halogeno group wherein at least one of the groups is the acidic group], their alkali metal salts, ammonium salts and/or substituted ammonium salts as repeating units, has a weight-average mol.wt. of approximately 1000 or larger, and is solid at ordinary temperature. The polymer preferably further has a surface resistance value of the order of $\leq 10^9 \Omega/\text{square}$ (measured in a film thickness of $0.1 \mu\text{m}$), and is soluble in an acidic aqueous solution. The polymer is obtained by polymerizing a compound giving the repeating unit in the presence of an oxidizing agent in a solution containing a basic compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59376

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB		C 0 8 G 73/00	NTB

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-233190

(22)出願日 平成7年(1995)8月21日

(71)出願人 000003953

日東化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

(72)発明者 斉藤 隆司

東京都千代田区丸の内1丁目5番1号 日
東化学工業株式会社内

(72)発明者 鶴沢 正志

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日
東化学工業株式会社内

(72)発明者 清水 茂

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日
東化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーとその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い導電性を発現させると共に、いかなるpHを示す水又は有機溶剤に対してもすぐれた溶解性を示し、更に塗布性を向上させた可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーおよびその製造方法の提供。

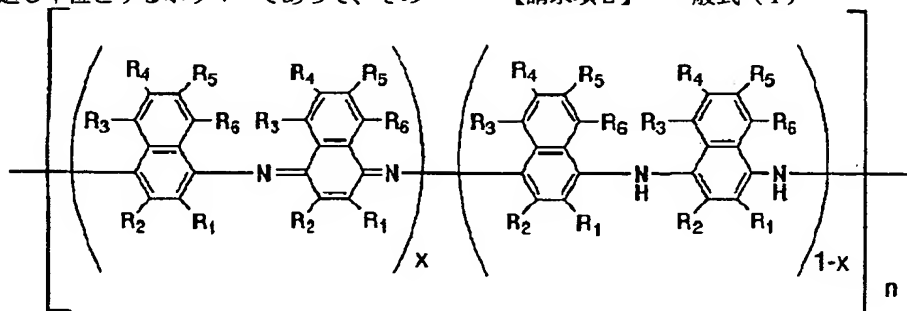
【解決手段】 酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位とするポリマーであって、その重量平均分子量が1000以上の常温固体状であることを特徴とする可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマー。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および／または置換アンモニウム塩を繰り返し単位とするポリマーであって、その



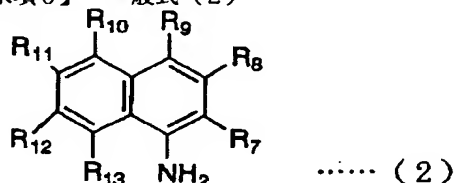
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は水素、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で表される酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および／または置換アンモニウム塩を繰り返し単位とするポリマーであって、その重量平均分子量が約1000以上の常温固体状であることを特徴とする可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマー。

【請求項3】 表面抵抗値が $10^9 \Omega/\square$ (膜厚0.1 μm で測定)のオーダー以下であることを特徴とする請求項1または2記載の可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマー。

【請求項4】 酸性水溶液に可溶性であることを特徴とする請求項1、2または3記載の可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマー。

【請求項5】 酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも1種の化合物(A)を、塩基性化合物(B)を含む溶液中で酸化剤により重合させることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーの製造方法。

【請求項6】 一般式(2)



(式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は水素、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、そ

重量平均分子量が約1000以上の常温固体状であることを特徴とする可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマー。

【請求項2】 一般式(1)

..... (1)

の少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で示される酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも1種の化合物(A)を、塩基性化合物(B)を含む溶液中で酸化剤により重合させることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーの製造方法。

【請求項7】 前記化合物(A)中の酸性基(C)と塩基性化合物(B)とを(C):(B)の当量比が1:100～100:1であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7記載の可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶媒に可溶なアミノナフタレン系導電性ポリマーおよびその製造方法に関する。該溶液はスプレー、ディップ等の簡便な手法で各種帯電防止用途に適応可能である。

【0002】

【従来の技術と課題】アミノ基を有する環式炭化水素を繰り返し単位とする導電性ポリマーは種々知られている。その代表的なものがドーパされたポリアニリンであるが、ほとんどの溶剤に不要であり、成形、加工に難点がある。また、アニリンを電解酸化重合する方法〔特開昭60-235831号公報、J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 26, 1531 (1988)〕は電極上にポリアニリンのフィルムを形成することが可能であるが、単離操作が煩雑になること及び大量合成が困難であるという問題がある。

【0003】また、ポリ(アミノナフタレン)、ポリ(アミノアントラセン)〔日本化学会誌、1987, 11, 2038～2044〕、ポリ(1-ビレンアミン)〔Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2071 (1986)〕なども知られているが、ポリアニリ

ン同様成形、加工に問題があり、更にポリアニリンに比べて導電性も低く実用的な導電性ポリマーとは言い難い。

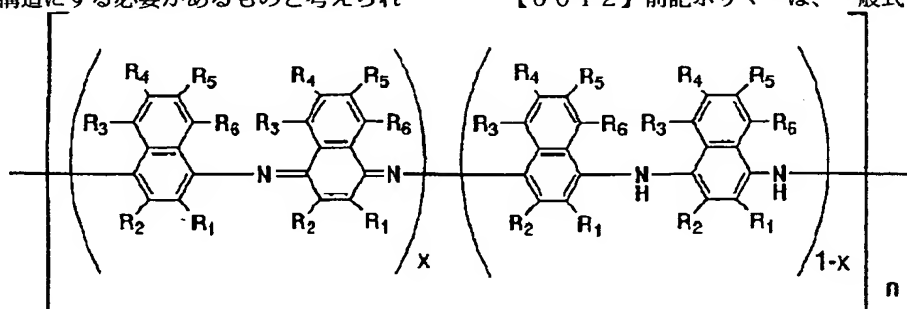
【0004】また、近年ドーパ剤を添加することなく導電性を発現するアルカリ可溶性のスルホン化ポリアニリンとその合成法〔日本化学会誌、1985、1124、特開平02-166165号公報、日本化学会第64秋季年会 講演予稿集II 706(1992)、J. Am. Chem. Soc., (1991) 113, 2665~2671、J. Am. Chem. Soc., (1990) 112, 2800、WO91-06887、特開平5-178989号公報、特願平5-48540号〕およびカルボキシル化ポリアニリンとその合成法〔特開平4-268331号公報、特開平5-226238号公報〕が提案されている。

【0005】しかし、前記で提案されたポリマーは、合成法が煩雑であったり、導電性及び溶媒に対する溶解性が低いなどの問題がある。

【0006】そこで、本発明者らは、酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも1種の化合物(A)を、塩基性化合物(B)を含む溶液中で酸化剤により重合させることを特徴とする可溶性アニリン系導電性ポリマーの製造方法〔特願平6-183882号〕を提案した。

【0007】以上の製造方法によって得られたポリマーは、高い導電性を発現させると共に、いかなるpHを示す水又は有機溶剤に対してもすぐれた溶解性を示すが、親水性が高いため疎水性の基板に対しての塗工性に問題がある。

【0008】従って、ポリマーにドーパ剤を添加することなく導電性を発現させ、溶解性を向上させ、さらに疎水性の基板への塗工性を向上させるためには、より多くのスルホン基またはカルボキシル基などの酸性基を導入し、主鎖の芳香環は疎水性が高い縮合多環式炭化水素であるナフタレン構造にする必要があるものと考えられ



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は水素、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、その少

る。

【0009】

【発明が解決しようとしている課題】本発明の目的は、高い導電性を発現させると共に、いかなるpHを示す水又は有機溶剤に対してもすぐれた溶解性を示すと共に疎水性の基板に対する塗工性を向上させた可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーおよびその製造方法を提供する点にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い導電性と溶解性を有するポリ(アミノナフタレン)として芳香環に対するスルホン基の導入割合の大きいスルホン化ポリ(アミノナフタレン)およびカルボキシル基の導入割合の大きいカルボキシル化ポリ(アミノナフタレン)などの酸性基置換ポリ(アミノナフタレン)の製法を鋭意検討した結果、モノマーとしてスルホン基置換アミノナフタレンまたはカルボキシル基置換アミノナフタレンなどの酸性基置換アミノナフタレンを、塩基性化合物を含む溶液中で、酸化剤を用いて重合すると特段に反応性が向上し、従来のスルホン基またはカルボキシル基を有するアミノナフタレン類は、それ単独では化学酸化重合しにくいという定説に反し、高分子量の重合体の製造が可能であることを見出した。しかも、得られた導電性ポリマーは、高い導電性を示すと共に酸性~アルカリ性の何れのpHの水溶液とくに単独の水にも溶解し、更にアルコールなどの有機溶剤にも優れた溶解性を示した。また、高分子化合物などのような疎水性の基板に対する塗工性も良好な性質を示した。

【0011】すなわち、本発明の第一は、酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位とするポリマーであって、その重量平均分子量が約1000以上の常温固体状であることを特徴とする可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーに関する。

【0012】前記ポリマーは、一般式(1)

..... (1)

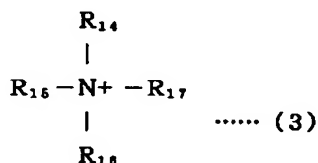
なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で表される酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返

し単位とするポリマーであって、その重量平均分子量が約1000以上の常温固体状であることを特徴とする可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーとしても表現できる。このポリマーは、表面抵抗値が $10^9 \Omega/\square$ （膜厚 $0.1 \mu m$ で測定）のオーダー以下であり、かつ後述の酸性水溶液に可溶性を示すという優れた特徴を発揮する。

【0013】アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが例示できる。

【0014】また、置換アンモニウムとしては、脂式アンモニウム類、環式飽和アンモニウム類、環式不飽和アンモニウム類などが挙げられる。

【0015】前記脂式アンモニウム類としては、下式(3)

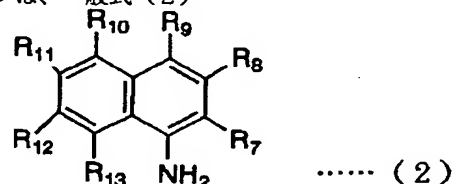


(式中 $R_{14} \sim R_{17}$ は、水素、炭素数1~4のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH よりなる群から独立して選ばれた基である。)で示される。たとえば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、エチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、エチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチロールアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ n -ブチルアンモニウム、テトラ sec -ブチルアンモニウム、テトラ t -ブチルアンモニウムなどを例示することができる。なかでも、 $R_{14} \sim R_{17}$ のうち1つが水素、他の3つが炭素数1~4のアルキル基の場合が最も好ましく、ついで $R_{14} \sim R_{17}$ のうち2つが水素、他の2つが炭素数1~4のアルキル基の場合が好ましい。

【0016】環式飽和アンモニウム類としては、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0017】環式不飽和アンモニウム類としては、ピリジニウム、 α -ピコリニウム、 β -ピコリニウム、 γ -ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0018】本発明の第2は、酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも1種の化合物(A)を、塩基性化合物(B)を含む溶液中で酸化剤により重合させることを特徴とする可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーの製造方法に関する。前記酸性基置換アミノナフタレンは、一般式(2)



(式中、 $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ は水素、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で示される酸性基置換アミノナフタレン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも一つの化合物を表す。

【0019】前記酸性基置換アミノナフタレンとして最も代表的なものは、スルホン基置換アミノナフタレンまたはカルボキシル基置換アミノナフタレンである。好ましくはスルホン基置換アミノナフタレンであり、カルボキシル基置換アミノナフタレンに比べ導電性は高い傾向を示す。

【0020】スルホン基置換アミノナフタレンとして最も代表的なものは、アミノナフタレンスルホン酸類であり、具体的には1-アミノナフタレン-2-スルホン酸、1-アミノナフタレン-3-スルホン酸、1-アミノナフタレン-4-スルホン酸、1-アミノナフタレン-5-スルホン酸、1-アミノナフタレン-6-スルホン酸、1-アミノナフタレン-7-スルホン酸、1-アミノナフタレン-8-スルホン酸などが挙げられる。

【0021】その他のスルホン基置換アミノナフタレンとしては、メチルアミノナフタレンスルホン酸、エチルアミノナフタレンスルホン酸、 n -プロピルアミノナフタレンスルホン酸、 iso -プロピルアミノナフタレンスルホン酸、 sec -ブチルアミノナフタレンスルホン酸、 t -ブチルアミノナフタレンスルホン酸などのアルキル基置換アミノナフタレンスルホン酸類、メトキシアミノナフタレンスルホン酸、エトキシアミノナフタレンスルホン酸、 n -プロピオキシアミノナフタレンスルホン酸、 iso -プロピオキシアミノナフタレンスルホン酸、 n -ブトキシアミノナフタレンスルホン酸、 sec -ブトキシアミノナフタレンスルホン酸、 t -ブトキシアミノナフタレンスルホン酸などのアルコキシ基置換アミノナフタレンスルホン酸類、ヒドロキシ基置換アミノナフタレンスルホン酸類、

ルホン酸類、ニトロ基置換アミノナフタレンスルホン酸類、フルオロアミノナフタレンスルホン酸、クロロアミノナフタレンスルホン酸、ブロムアミノナフタレンスルホン酸などのハロゲン基置換アミノナフタレンスルホン酸類などを挙げることができる。これらのスルホン基置換アミノナフタレンはそれぞれ単独で用いても、また異性体を任意の割合で混合しても良い。

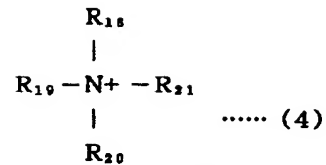
【0022】カルボキシル基置換アミノナフタレンとして最も代表的なものは、アミノナフタレンカルボン酸類であり、具体的には1-アミノナフタレン-2-カルボン酸、1-アミノナフタレン-3-カルボン酸、1-アミノナフタレン-4-カルボン酸、1-アミノナフタレン-5-カルボン酸、1-アミノナフタレン-6-カルボン酸、1-アミノナフタレン-7-カルボン酸、1-アミノナフタレン-8-カルボン酸などが挙げられる。

【0023】その他のカルボキシル基置換アミノナフタレンとしては、メチルアミノナフタレンカルボン酸、エチルアミノナフタレンカルボン酸、*n*-プロピルアミノナフタレンカルボン酸、*iso*-プロピルアミノナフタレンカルボン酸、*n*-ブチルアミノナフタレンカルボン酸、*sec*-ブチルアミノナフタレンカルボン酸、*t*-ブチルアミノナフタレンカルボン酸などのアルキル基置換アミノナフタレンカルボン酸類、メトキシアミノナフタレンカルボン酸、エトキシアミノナフタレンカルボン酸、*n*-プロピオキシアミノナフタレンカルボン酸、*iso*-プロピオキシアミノナフタレンカルボン酸、*n*-ブトキシアミノナフタレンカルボン酸、*sec*-ブトキシアミノナフタレンカルボン酸、*t*-ブトキシアミノナフタレンカルボン酸などのアルコキシ基置換アミノナフタレンカルボン酸類、ヒドロキシ基置換アミノナフタレンカルボン酸類、ニトロ基置換アミノナフタレンカルボン酸類、フルオロアミノナフタレンカルボン酸、クロロアミノナフタレンカルボン酸、ブロムアミノナフタレンカルボン酸などのハロゲン基置換アミノナフタレンカルボン酸類などを挙げることができる。これらのカルボキシル基置換アミノナフタレンはそれぞれ単独で用いても、また異性体を任意の割合で混合しても良い。

【0024】これらモノマーにおけるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが例示できる。

【0025】また、置換アンモニウムとしては、脂式アンモニウム類、環式飽和アンモニウム類、環式不飽和アンモニウム類などが挙げられる。

【0026】前記脂式アンモニウム類としては、下式(4)



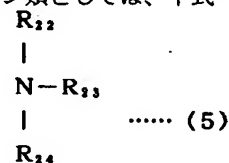
(式中 $R_{18} \sim R_{21}$ は、水素、炭素数1~4のアルキル基、 CH_2OH 、 CH_2CH_2OH よりなる群から独立して選ばれた基である。)で示される。たとえば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、エチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、エチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチロールアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ*n*-ブチルアンモニウム、テトラ*sec*-ブチルアンモニウム、テトラ*t*-ブチルアンモニウムなどを例示することができる。なかでも、 $R_{18} \sim R_{21}$ のうち1つが水素、他の3つが炭素数1~4のアルキル基の場合が最も好ましく、ついで $R_{18} \sim R_{21}$ のうち2つが水素、他の2つが炭素数1~4のアルキル基の場合が好ましい。

【0027】環式飽和アンモニウム類としては、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0028】環式不飽和アンモニウム類としては、ピリジニウム、 α -ピコリニウム、 β -ピコリニウム、 γ -ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0029】次に、本発明の製造方法で用いられる塩基性化合物としては、前記酸性基置換アミノナフタレン類と塩を形成する化合物であればどのような化合物でも良いが、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類、無機塩基などが好ましく用いられる。

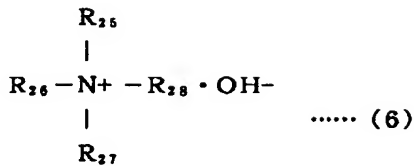
【0030】脂式アミン類としては、下式(5)



(式中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、それぞれ水素、炭素数1~4のアルキル基、 CH_2OH および CH_2CH_2OH よりなる群から独立して選ばれた基である)で示される化合物

または一般式 (6)

【化 10】



(式中、 $R_{25} \sim R_{28}$ はそれぞれ水素、炭素数 1~4 のアルキル基、 CH_2OH および CH_2CH_2OH よりなる群から独立して選ばれた基である) で示されるハイドロキサイド化合物を挙げることができる。

【0031】環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0032】環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0033】無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物の塩およびアンモニア水などが好ましく用いられる。

【0034】これら塩基性化合物の濃度は 0.1 mol/l 以上、好ましくは $0.1 \sim 10.0 \text{ mol/l}$ 、更に好ましくは $0.2 \sim 8.0 \text{ mol/l}$ の範囲で用いられる。この際、 0.1 mol/l 以下の場合、得られるポリマーの収率が低下し、 10.0 mol/l 以上の場合、導電性が低下する傾向を示す。前記塩基性化合物は、それぞれ任意の割合で混合して用いることもできる。

【0035】酸性基置換アミノナフタレン (A) と塩基性化合物 (B) との重量比は (A) : (B) = $1 : 100 \sim 100 : 1$ 、好ましくは $10 : 90 \sim 90 : 10$ が用いられる。ここで、塩基性化合物の割合が低いと反応性が低下し導電性も低下する。逆に割合が高い場合は得られるポリマー中の酸性基と塩基性化合物が塩を形成する割合が高くなり導電性が低下する傾向にある。また、酸性基置換アミノナフタレン (A) 中の酸性基 (C) と塩基性化合物 (B) とのモル比は (C) : (B) = $1 : 100 \sim 100 : 1$ 、好ましくは $1 : 0.25 \sim 1 : 20$ 、さらに好ましくは $1 : 0.5 \sim 1 : 15$ で用いることができる。ここで、塩基性化合物の割合が低いと反応性が低下し導電性も低下する。逆に割合が高い場合は得られるポリマー中の酸性基と塩基性化合物が塩を形成する割合が高くなり導電性が低下する傾向にある。

【0036】

【発明の実施の形態】重合又は共重合は、これら塩基性化合物を含む溶液中、酸化剤で酸化重合することにより行う。溶媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロ

パノール、アセトニトリル、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が好ましく用いられる。

【0037】また、酸化剤は、標準電極電位が 0.6 V 以上である酸化剤であれば特に限定されないが、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム及びペルオキソ二硫酸カリウムなどのペルオキソ二硫酸類、過酸化水素等が好ましく用いられ、モノマー 1 モルに対して $0.1 \sim 5$ モル、好ましくは $0.5 \sim 5$ モル用いられる。またこの際、触媒として鉄、銅などの遷移金属化合物を添加することも有効である。

【0038】反応温度は、マイナス $15 \sim 70^\circ \text{C}$ の温度範囲で行うのが好ましく、更に好ましくはマイナス $5 \sim 60^\circ \text{C}$ の範囲が適用される。ここで、マイナス 15°C 以下、又は 70°C 以上では、導電性が低下する傾向がある。

【0039】本発明によって製造されるポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、水素、アルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウムよりなる群から独立して選ばれた基であること、即ちこれらの基が単独ではなく混合した状態でも得ることができる。具体的には、水酸化ナトリウム存在下で重合された場合、単離されたポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、ほとんどがナトリウムに置換された状態になっているが、酸溶液中で処理するとそのナトリウムのほとんどが水素に置換されたポリマーにすることができる。しかし、十分に酸置換を行っても、全てが水素で置換されたものを得ることは難しい。同様に、ポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、アンモニア存在下重合した場合、大部分はアンモニウムであり、トリメチルアミン存在下重合した場合、大部分はトリメチルアンモニウムであり、キノリン存在下重合した場合、大部分はキノリニウムで得られる。また、塩基性化合物を混合して用いた場合は、これらの混合した状態得られる。具体的には、水酸化ナトリウムとアンモニア存在下重合された場合、単離されたポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、ナトリウムとアンモニウムの両方が存在した状態で得られる。また、得られたポリマーを水酸化ナトリウムとアンモニアの両方が存在する溶液で処理した場合も同様にポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、ナトリウムとアンモニウムの両方が存在した状態で得られる。

【0040】かくして得られたすべての芳香環にスルホン基を含有する可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーの分子量は約 $1000 \sim 3240000$ 、好ましくは $3200 \sim 3240000$ である。このポリマーは更にスルホン化操作を施すことなく、単なる水、アンモニア及びアルキルアミン等の塩基又は酢酸アンモニウム、シ

ユウ酸アンモニウム等の塩基及び塩基性塩を含む水、塩酸及び硫酸等の酸を含む水又はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶媒又はそれらの混合物に溶解することができる。

【0041】なお、本発明における可溶性アミノナフタレン系導電性ポリマーは、0.1モル/リットルのアンモニア水などのアルカリ水溶液に1重量%以上溶解し、0.1モル/リットルの硫酸水溶液などの酸性水溶液に1重量%以上溶解し、単独の水などの中性水溶液に1重量%以上溶解し、さらに、0.1モル/リットルのアンモニアアルコール溶液などの有機溶剤に1重量%以上溶解するという性質を有している。

【0042】

【実施例】以下実施例を挙げて説明する。なお、IRスペクトルはパーキンエルマー製model 1600の装置を用いて測定した。分子量分布及び分子量の測定には、N、N-ジメチルホルムアミド用のGPCカラムを用いて、GPC測定（ポリスチレン換算）を行った。カラムは、N、N-ジメチルホルムアミド用のものを3種類連結して用いた。また、溶離液には10mM/1トリエチルアミンと100mM/1臭化リチウムのN、N-ジメチルホルムアミド溶液を用いた。導電性は、体積抵抗値の測定には4端子法、表面抵抗値の測定には2端子法を用いた。

【0043】実施例1

1-アミノナフタレン-5-スルホン酸100mmolを25℃で4モル/リットルのアンモニア水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後25℃で12時間更に水

水	160mg/ml
0.1モル/リットルの硫酸水溶液	125mg/ml
0.1モル/リットルのアンモニア水	190mg/ml

であった。

【0044】実施例2

1-アミノナフタレン-6-スルホン酸100mmolを4℃で4モル/リットルのトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後25℃で6時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末15gを得た。この重合体を1モル/リットルP.T.Sのアセトン溶液中で1時間攪拌し濾別洗浄後、乾燥しスルホン基がフリーの重合体の粉末13gを得た。このものの体積抵抗値は48.5Ωcmであった。上記重合体1重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し導電性組成物を調製した。該組成物のpHは約3.7であったことより、ポリマー中のスルホン酸基の約80%以上がフリーの状態であると推定される。このようにして得られた溶液をガラス基板上にキャスト法により塗布し、100℃で乾燥させた。膜厚0.1μm表面の平滑な表面抵抗値3.6×10⁷Ω/□のフィルムが得られた。

攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末16.5gを得た。このものの体積抵抗値は56Ωcmであった。上記重合体3重量部を0.2モル/リットルの硫酸水溶液100重量部に室温で攪拌溶解し導電性組成物を調製した。このようにして得られた溶液をガラス基板上にスピンコート法により塗布し、100℃で乾燥させた。膜厚0.1μm表面の平滑な表面抵抗値8.5×10⁷Ω/□のフィルムが得られた。図1は、実施例1にて合成した導電性ポリマーのIRスペクトルを示す。IRスペクトルの帰属は次の通りである。スルホン基：1050、1020cm⁻¹付近の吸収
スルホン基のアンモニウム塩：1400cm⁻¹付近の吸収

ポリマーの骨格：1500cm⁻¹付近の吸収
分子量分布及び分子量の測定には、N、N-ジメチルホルムアミド用のGPCカラムを用いて、GPC測定（ポリスチレン換算）を行った。カラムは、N、N-ジメチルホルムアミド用のものを3種類連結して用いた。また、溶離液には0.01モル/リットルのトリエチルアミンと0.1モル/リットルの臭化リチウムのN、N-ジメチルホルムアミド溶液を用いた。測定の結果、数平均分子量50,000、重量平均分子量65,000、Z平均分子量68,000、分散度MW/MN1.3、MZ/MW1.0であった。水、0.1モル/リットルのアンモニア水10mlにポリマーを少量ずつ加えて溶解しなくなったところで濾過し、溶解量を求めたところ、実施例1にて合成した導電性ポリマーの溶解性は、

160mg/ml
125mg/ml
190mg/ml

【0045】比較例1

1-アミノナフタレン-5-スルホン酸100mmolを4℃で水に攪拌懸濁させ、ペルオキシ二硫酸アンモニウム100mmolの水を滴下した。滴下終了後25℃、12時間更に攪拌したのち、反応液を減圧留去し濃縮物を単離洗浄後、乾燥し粉末6gを得た。このものの体積抵抗値は>10⁶Ωcmであった。上記粉末3重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し導電性組成物を調製した。このようにして得られた溶液を、PETフィルム上にスピンコート法により塗布したが膜は形成されなかった。

【0046】

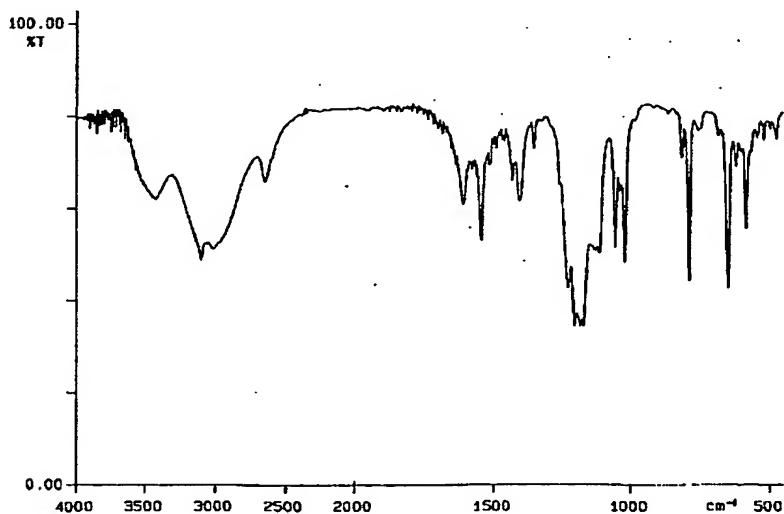
【効果】本発明は、芳香環のすべてにスルホン基又はカルボキシル基を持たせることにより、高い導電性ととも、アルカリ性、中性（とくに単なる水）、酸性のすべてのpHをもつ水溶液およびアルコールなどの有機溶剤に対して優れた溶解性を示す新規なアミノナフタレン系ポリマーを提供することができた。本発明により、従来

スルホン基またはカルボキシル基などの酸性基を有するアミノナフタレン類は、単独では化学酸化重合はしないとされていた固定観念を打破する新規重合法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、実施例 1 にて合成した導電性ポリマーの IR スペクトルを示す。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 高柳 恭之
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日
東化学工業株式会社内